

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-081454

(43)Date of publication of application : 25.04.1986

(51)Int.Cl. C08L 67/02
C08K 3/00
C08K 5/02
C08K 7/00
// C08J 3/20
(C08L 67/02
C08L 69:00)

(21)Application number : 59-201994

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 28.09.1984

(72)Inventor : SAKAI KOICHI

(54) PRODUCTION OF POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a composition giving a molded article containing uniformly dispersed additive and having excellent electrical and mechanical properties and beautiful appearance, by mixing a powdery additive to a molten polyester elastomer, and compounding the elastomer with an aromatic linear polyester.

CONSTITUTION: An aromatic linear polyester is compounded with a mixture obtained by mixing a molten polyester elastomer with a powdery additive having a melting point higher than that of the polyester. The polyester is polyethylene terephthalate, etc. The average particle diameter of the powdery is $\leq 200 \mu$, preferably $\leq 1 \mu$. The polyester elastomer is composed of a hard segment and 10W90wt% soft segment such as polyethylene glycol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office



⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-81454

⑩ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)4月25日
C 08 L 67/02		8118-4J	
C 08 K 3/00	CAM	6681-4J	
	CAE	6681-4J	
	CAM	6681-4J	
// C 08 J 3/20	CFD	8115-4F	
(C 08 L 67/02 69:00)		8118-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル樹脂組成物の製造法

⑮ 特 願 昭59-201994

⑯ 出 願 昭59(1984)9月28日

⑰ 発 明 者 酒 井 幸 一 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

⑱ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲ 代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル樹脂組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

(A) 輪状芳香族ポリエステルと

(B) 該ポリエステルの融点以上の融点を有する
粉状添加剤とを均一分散させてなる樹脂組成物を
製造するにあたり、粉状添加剤 (B) が予め

(C) 溶融ポリエステルエラストマー

と混合されていることを特徴とするポリエステル
樹脂組成物の製造法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、ポリエステル樹脂組成物の製造法に
関し、特に添加剤の分散性に優れたポリエステル
樹脂組成物を得る方法に関する。

<従来の技術>

熱可塑性ポリエステル樹脂、特にポリアルキレ
ンテレフタレート樹脂は耐熱性が高く、機械的物

性、電気的特性、耐薬品性等の物性に優れたたて
り工業用製品に広く使われている。また上記ポリ
エステル樹脂の欠点を改良したり、更に特性を向
上する目的で種々の添加剤を配合したポリエステ
ル樹脂も広く用いられている。例えば剛性や耐熱
性を向上するためにガラス繊維やカーボンファイ
バー等強化剤やタルク、マイカ、炭酸カルシウム
等が配合され、難燃性を付与せしめる為に各種の
有機ハロゲン系難燃剤や三酸化アンチモン等の難
燃助剤が、更に衝撃強度を向上せしめるために各
種の衝撃改良剤が、その他目的に応じて酸化防止
剤、着色剤、紫外線吸収剤、滑剤、接材、帯電防
止剤等種々の添加剤が配合される。これらの添加
剤は1種の添加で用いられることもあるが複数の
効果を期待するときは併用して用いられることが
多い。

これらの添加剤はポリエステルの混合時に配合
されることもあるが、押出機にて造粒する際に、
或いは直接に最終製品を得る成形段階 (射出成形
時、押出成形時) で添加されることが一般的であ

る。

これらの方法により多くの場合実用上有用なポリエステル成形体を得ることができるが粉状添加剤においてもその分散均一性は必ずしも満足できるものではなかった。特に該ポリエステルより高い融点を有する添加剤(B)を添加すると該添加剤(B)は凝集する傾向が強かくして得られたポリエステル成形体とは凝集した添加剤が製品表面に異物として感知され、外觀不良による商品価値を低減することがある。更に、たとえ成形表面に認められずとも内部に凝集物が存在すると該電気特性や機械的特性の予期せざる低下を招くことがある。

<発明の目的>

本発明の目的は、粉状添加剤の分散性に優れ、特性の良好なポリエステル樹脂組成物の製造法を提供することにある。

<発明の構成>

本発明は、(A)線状芳香族ポリエステルと(B)該ポリエステルの融点以上の融点を有する

状添加剤とを均一分散させてなる樹脂組成物を製造するにあたり、粉状添加剤(B)が予め(C)溶解ポリエステルエラストマーと混合されていることを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造法である。

本発明において(A)成分として用いる線状芳香族ポリエステルとは酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を用い、グリコール成分として炭素数2~10のグリコール又はそのエステル形成性誘導体を用いて得られる線状飽和ポリエステルを主たる対象とし、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート(ポリブチレンテレフタレート)、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン1,4-ジメチロールテレフタレート、ポリネオペンチルテレフタレート等が挙げられる。これらの中で特にポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートが好ましい。

これらの芳香族ポリエステルは単独または2種

以上の組合系として用いても良い。

また、その他のポリエステル、例えば酸成分としてテレフタル酸成分又は炭素数2~10のグリコール成分の一部を他の共重合成分で置き換えたものでも良い。かかる共重合成分としては、例えばイソフタル酸、フタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラノロムテレフタル酸の如きハロゲン置換フタル酸類；メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸の如きアルキル置換フタル酸類；2,6-ナフタリンジカルボン酸、2,7-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸の如きナフタリンジカルボン酸類；4,4'-ジフェニルジカルボン酸、3,4'-ジフェニルジカルボン酸の如きジフェニルジカルボン酸類；4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸などの如き脂肪族または脂環族ジカルボン酸類；トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペ

ンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の如き脂肪族ジオール類；ヒドロキノン、レゾルシン等の如きジヒドロキシベンゼン類；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等の如きビスフェノール類；ビスフェノール類とエチレングリコールの如きグリコールとから得られるエーテルジオールなどの如き芳香族ジオール類；ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等の如きポリオキシテトラメチレングリコール類；ε-オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等の如きオキシカルボン酸類等が挙げられる。これらの共重合成分は一種または二種以上用いることができ、またその割合は全ジカルボン酸(オキシカルボン酸はその半分量がカルボン酸として計算)当り20モル%以下、特に10モル%以下であることが好ましい。

更にこれらの線状芳香族ポリエステルには、分

酸成分例えばトリカルバリル酸、トリメリシン酸、トリメリット酸の如き三官能もしくはピロメリット酸の如き四官能のエステル形性能を有する酸及びノ又はグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等の如き三官能もしくは四官能のエステル形性能を有するアルコールを 1.0モル%以下、好ましくは 0.5モル%以下、更に好ましくは 0.3モル%以下を共重合せしめても良い。

尚、ここで用いる線状芳香族ポリエステル、特に極限粘度〔 η 〕が 0.40 以上、さらには 0.50 以上のポリマーであることが好ましい。ここで、極限粘度とは 35℃オルトクロロフェノール中 1.2g/100ccの濃度における溶液粘度から算出した値である。上述の線状芳香族ポリエステルは通常の製造方法、例えば熔融重合反応、またはこれと固相重合反応とを組合せた方法等によって製造できる。例えば、ポリテトラメチレンテレフタレート製造例について説明すると、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体（例えばジメチルエステル、モノメチルエステル等のごと

き低級アルキルエステル）とテトラメチレングリコールを触媒の存在下、加熱反応せしめ、次いで、得られるテレフタル酸のグリコールエステルを触媒の存在下、所定の重合度まで重合反応せしめる方法によってポリテトラメチレンテレフタレートを製造することができる。

本発明において用いる添加剤（B）は該ポリエステル（A）の融点よりも高い融点を有する粉状のものである。本発明の粉状添加剤（B）は、平均粒径 200 μ 以下のものが好適であるが、本発明の効果は粒径が 50 μ 以下の微細粒径を有する添加剤において特に顕著である。

本発明の粉状添加剤（B）としては例えばマイカ、タルク、シリカ、ガラスビーズ、ガラスフレークス、ウォラストナイト等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化チタン等の着色剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、硝酸亜鉛等の難燃助剤、デカブロモビフェニルエーテル、ハロゲン化ポリカーボネート等の難燃剤などを挙げることができる。

本発明において用いるポリエステルエラストマー（C）とは芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとして両者の結合が繰り返していることによりゴム状弾性を有するブロック共重合体である。

ハード・セグメントを形成する芳香族ポリエステルの例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、その他エチレンビス（p- α -オキシ安息香酸）、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸を酸成分とし、炭素数 2~10の脂肪族アルキレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノールの如き脂肪族基を含むグリコール類又は 1,4-ベンゼンジメタノール、1,4-ベンゼンジエタノールの如き芳香族基を含むグリコール類をグリコール成分として得られるものが挙げられる。又、酸成分、グリコール成分ともに 1種又は 2種以上を用いたものでもよく、又、少量の脂肪族ジカルボン酸をその構成成分として含むものでもよい。

ソフトセグメントを形成するポリエーテルは分

子量 350~6000の脂肪族ポリエーテルが好ましく、特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレンオキサイドグリコールであることが望ましい。ポリエーテルは、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。又、2種以上のポリエーテルを用いることもできる。ポリエステルエラストマー（C）はソフトセグメントがその 10~90重量%を占めるものが使用でき、特に 40~60重量%のものが好ましい。

本発明において（B）成分の添加量は、（A）成分 100重量部当り 0.1~100重量部であることが好ましい。

ポリエステルエラストマー（C）は、粉状添加剤（B）を線状芳香族ポリエステル（A）中均一に分散せしめるために使用され、基本的には使用量が少ない程好ましい。たとえば（A）成分 100重量部に対し（C）成分は 15重量部以下であることが好ましい。

添加剤（B）とポリエステルエラストマー（C）

の混合割合は、最終的にポリエステル改良に必要な添加剤の量によって規制されるものであるが、添加剤 (B) とポリエステルエラストマー (C) の溶解混練性を考慮すると、ポリエステルエラストマー (C) 100重量部に対し添加剤 (B) 1.0 ~ 1000重量部が好ましく、特に好ましくは10 ~

800重量部、更には50 ~ 4000重量部であることが好ましい。添加剤が少なすぎると予備混練する効果が顕著でなく、多すぎると、混練が困難となる。

添加剤 (B) と溶解ポリエステルエラストマー (C) の混合方法としては添加剤 (B) をポリエステルエラストマー製造時に添加する方法や添加剤 (B) とポリエステルエラストマー (C) をニーダー或いは押出機により溶解混練する方法など如何なる方法でもよいが押出機による混練が最も一般的である。

本発明のポリエステル組成物には、高融点の粉状添加剤 (B) のほかに、ガラス繊維やカーボンファイバー等の繊維状添加剤やポリエステル樹脂より低融点の化合物を含むことができる。かかる

等に加えることができる。又、ポリエステル (A) と機械的に混合した後直接押出成形或は射出成形等に供することもできる。

<発明の効果>

本発明により得られるポリエステル樹脂組成物は、添加剤が均一に分散しており、電気的特性及び機械的特性の良好な美麗な外観を有する成形品を製造することができる。

<実施例>

以下実施例により本発明を詳述する。

尚、主な特性の測定は次の通りである。

衝撃強度：ASTM規格 D- 256

引張強度：ASTM規格 D- 638

耐燃性：UL規格 Subject 94

実施例 1 及び比較例 1

分子量1500のポリテトラメチレングリコールを50重量%含有するポリテトラメチレンテレフタレート (以下PBTと略記する) 50重量部、長さ3mmのガラス繊維30重量部、および臭素化ビスフェノールから得られたポリカーボネートオリゴマー (平均重合度4、融点193℃) 15重量部をシリ

ンダー温度270℃にて溶解混練し成形用のペレットを得た。このペレットを用いて5オンスの射出成形機にて厚み3.2mm、直径5mmの内板を作成した。の内板について特性を評価した。結果を表1に示す。

低融点化合物で脂肪芳香族ポリエステル (A) の特性を改良せしめるために使用される化合物としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、エチレン酢と共重合体、エチレンアクリル酸エステル共重合体等の熱可塑性重合体、ハロゲン化ビスフェノールAから得られるエポキシ化合物や低分子量のハロゲン化ポリカーボネート等の重合剤、エポキシ化合物等の各種化合物が挙げられる。このような低融点化合物と脂肪芳香族ポリエステル (A) 及び粉状添加剤 (B) を含むポリエステル組成物を成形に供する場合、粉状添加剤 (B) の均一分散性は、低融点化合物を含まない組成物のそれに比し、更に悪化する傾向があるが、あらかじめ粉状添加剤 (B) をポリエステルエラストマー (C) と一体化しておくことにより粉状添加剤 (B) の樹脂組成物における均一分散性は特に良好である。

添加剤 (B) とポリエステルエラストマー (C) の混合物はポリエステル (A) と更に溶解混練により造粒し、この造粒物を押出成形或は射出成形

合しシリンダー温度200℃にて押出機で溶解混練した後造粒した。

えられた粒状体5重量部と極限粘度[η] (オークロロフェノールを溶媒として35℃にて測定) が0.75の乾燥したポリテトラメチレンテレフタレート (以下PBTと略記する) 50重量部、長さ3mmのガラス繊維30重量部、および臭素化ビスフェノールから得られたポリカーボネートオリゴマー (平均重合度4、融点193℃) 15重量部をシリ

ンダー温度270℃にて溶解混練し成形用のペレットを得た。このペレットを用いて5オンスの射出成形機にて厚み3.2mm、直径5mmの内板を作成した。の内板について特性を評価した。結果を表1に示す。

又、比較用に上記三酸化アンチモン4重量部とポリエステルエラストマー1重量部をあらかじめ溶解混練することなくPBT、ガラス繊維および臭素化ポリカーボネートオリゴマーの所定量に対して配合し同一条件にて押出機でペレタイズして比較用の評価に供した。

評価結果を表1に併せて示す。

表1から本発明によって得られた成形品は特に添加剤（三酸化アンチモン）の均一分散性に優れていることが明らかである。

（以下余白）

表 1

	実施例 1	比較例 1
燃 焼 性	V-O	V-O
引張強度 (Kg/cm ²)	1350	1350
衝撃強度 (Kgcm/cm ²)	8.5	8.3
三酸化アンチモンの分散性 *	1	14

* 分散性評価法

射出成形により得た円板を軟X線にて透視し、大きさ 0.5mm以上に観察された異物数（不良分散数）

尚、該異物はX線マイクロアナライザーによる分析で三酸化アンチモンであることが確認された。

実施例 2

極限粘度[η]が 0.75 の乾燥したPBT 50重量部、長さ3mmのガラス繊維30重量部、および臭素化ビスフェノールから得られたポリカーボネートオリゴマー（平均重合度4、融点 193℃）15重量部を実施例1と同様に溶解混練し成形用のペレットを得た。このペレット95重量部と実施例1においてえられたポリエステルエラストマーと三酸化アンチモンの溶解混合物の粒状体5重量部を混合し直接射出成形に供した。

得られた成形品中の異物数は1個であり分散性は極めて良好であった。

実施例 3, 4, 5 比較例 2, 3, 4

実施例1において三酸化アンチモンにかえてタルク（平均粒径8μ）、シリカ（平均粒径15μ）および酸化チタン（平均粒径 0.3μ）を用いる場合は実施例1と同様にしてポリエステルエラストマーと添加剤の溶解混合物の粒状体を得た。この粒状体25重量部と極限粘度[η] = 1.03 のPBT

T75重量部を混合し射出成形した。

一方比較用に上記PBT75重量部、ポリエステルエラストマー5重量部、および上記添加剤5重量部を押出機にて溶解混練した後射出成形により特性評価用の成形品を得た。

これらの成形品の特性を表2に示す。

表2より明かなよう本発明により得られた組成物は優れた均一分散性および強度を有する。

（以下余白）

表 2

添 加 剤	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4
	タルク	シリカ	酸化チタン	タルク	シリカ	酸化チタン
引張強度 (kg/cm ²)	670	580	550	600	580	550
衝撃強度 (kg/cm)	6.1	5.2	5.8	4.2	3.9	4.2
添加剤の均一分散性 (不良分散数)	5	7	7	36	>50	>50

(以下余白)

実施例6, 比較例5

実施例3において、タルクにかえて平均粒径0.5μの三酸化アンチモンを用いるほかは実施例3と同様にして、射出成形品をえた(実施例6)。

比較のため、比較例2と同様にして、射出成形品をえた(比較例5)。

えられた成形品の特性を表3に示す。

(以下余白)

表 3

	実施例6	比較例5
引張強度 (kg/cm ²)	550	480
衝撃強度 (kg/cm)	5.3	2.8
添加剤の均一分散性 (不良分散数)	2	>50

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博

